


JP 53-4115

FLUORINE-CONTAINING POLYMER

Patent number: JP51129481
Publication date: 1976-11-11
Inventor: DEBITSUDO AHOSEKAA; POORU JIYOSEFU
KURUJITSUKU
Applicant: DU PONT
Classification:
- international: C08F214/18
- european: C08F214/18; C08K5/14
Application number: JP19760032064 19760325
Priority number(s): US19750562648 19750327

Also published as:

 US4035565 (A1)
SU747434 (A1)
NL7603217 (A)
LU74645 (A)
JP52081360 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP51129481

Abstract of corresponding document: **US4035565**

A novel fluoropolymer can be made by copolymerizing a small amount (e.g. about 0.5-3 mole %) of bromotrifluoroethylene or bromotetrafluorobutene with certain combinations of monomers comprising selected fluorine-containing compounds. A fluoropolymer composition useful in the manufacture of cured fluoropolymer articles can be made by mixing the resulting fluoropolymer or a closely related fluoropolymer with an organic peroxide such as a dialkyl peroxide, and preferably also adding a divalent metal oxide and/or hydroxide and a suitable coagent such as triallyl isocyanurate.

特 許 公 報

昭53-4115

① Int.Cl² 識別記号 ⑤2日本分類 庁内整理番号 ④4公告 昭和53年(1978) 2月14日
 C 08 F 214/18 26(3)C 121 6779-45
 C 08 F 214/26 26(3)C 122 6779-45
 26(3)C 13 6424-45
 26(3)A 1 7342-45

発明の数 1

(全 14 頁)

1

2

⑤4含フッ素重合体

②1特 願 昭 5 1 - 3 2 0 6 4

②2出 願 昭 5 1 (1 9 7 6) 3 月 2 5 日

公 開 昭 5 1 - 1 2 9 4 8 1 (JP-A) 5

④3昭 5 1 (1 9 7 6) 1 1 月 1 1 日

優先権主張 ③2 1 9 7 5 年 3 月 2 7 日 ③3アメリ
 カ国④1 5 6 2 6 4 8

⑦2発 明 者 デビット・アボセカー
 アメリカ合衆国デラウェア州 10
 1 9 8 1 0 ウイルミントン・ダン
 ヒルドライブ 2 1 0 5

同 ボール・ジョセフ・クルジツク
 アメリカ合衆国デラウェア州
 1 9 8 0 5 ウイルミントン・グレ 15
 ンオークロード 1 2 3

⑦1出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ
 アス・アンド・カンパニー
 アメリカ合衆国デラウェア州ウイ
 ルミントンマーケット・ストリー 20
 ト 1 0 0 7

⑦4代 理 人 弁理士 小田島平吉 外 1 名

⑤7特許請求の範囲

1 新規な含フッ素重合体としての、相互重合せ 25
 した単位が本質的に

(a) 成分(a)および(b)の合計モル数に対して、3モ
 ル%に至るまでの、グループ：プロモトリフル
 オロエチレンおよび4-ブromo-3,3,4,4-
 テトラフルオロブテン-1、から選択する 30
 化合物より由来する単位、但し共重合体中に少
 なくとも0.05重量%の臭素を与えるに十分な
 かかる単位を存在せしめることを要する、およ
 び

(b) 共重合体の残部を構成せしめるために十分な 35
 次のとき成分(b-1)、(b-2)または
 (b-3)から由来する単位：

(b-1) テトラフルオロエチレンおよびアル
 キル基が1~5炭素原子を含有しているパー
 フルオロアルキルパーフルオロビニルエー
 テル、

(b-2) 約45~65モル%のテトラフル
 オロエチレン、約20~55モル%のC₂~
 C₄オレフィン系炭化水素 および0乃至約
 30モル%のフッ化ビニリデン、または

(b-3) フッ化ビニリデン、それと共重合
 可能な少なくとも一種のフッ素含有オレフィ
 ン、および任意的に、該パーフルオロアルキ
 ルパーフルオロビニルエーテル、ここで該オ
 レフィンは2~7炭素原子を含有し、臭素原
 子を含有せず、且つ炭素原子と少なくとも同
 数のフッ素原子を含有する化合物である、

から成ることを特徴とする共重合体。

2 共重合体中に約0.3~1.5重量%の臭素を与
 えるに十分な成分(a)単位が存在する、特許請求の
 範囲第1項記載の共重合体。

3 成分(b)が、約50~80モル%のテトラフル
 オロエチレンおよび約20~50モル%のパーフ
 ルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルから
 由来する単位から成る、特許請求の範囲第1項記
 載の共重合体。

4 該エーテルがパーフルオロメチルパーフルオ
 ロビニルエーテルである、特許請求の範囲第3項
 記載の共重合体。

5 成分(a)がプロモトリフルオロエチレンである、
 特許請求の範囲第4項記載の共重合体。

6 成分(b)が：

フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピ
 レンもしくはペンタフルオロプロピレン；

フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンお
 よびヘキサフルオロプロピレンもしくはペンタフ
 ルオロプロピレン；あるいは

フッ化ビニリデン、該パーフルオロアルキルパ
 ーフルオロビニルエーテル、およびグループ：ヘ

3

キサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、の中の少なくとも一員、より誘導された単位から成る、特許請求の範囲第1項記載の共重合体。

7 成分(a)が、プロモトリフルオロエチレンである、特許請求の範囲第6項記載の共重合体。

8 成分(b)が、重量で(b)の約30~70%のフッ化ビニリデンおよび約30~70%のヘキサフルオロプロピレンから由来する単位から成る、特許請求の範囲第6項記載の共重合体。

9 成分(b)が、重量で(b)の約25~70%のフッ化ビニリデン、約19~60%のヘキサフルオロプロピレンおよび約3~35%のテトラフルオロエチレンから由来する単位から成る、特許請求の範囲第6項記載の共重合体。

10 成分(b)が、約45~55モル%のテトラフルオロエチレン単位および約45~55モル%のプロピレン単位から成る、特許請求の範囲第1項記載の共重合体。

11 成分(b)が約50~65モル%のテトラフルオロエチレン単位、約5~26モル%のフッ化ビニリデン単位および約20~45モル%のプロピレン単位から成る、特許請求の範囲第1項記載の共重合体。

発明の詳細な説明

本発明は非エラストマー状含フッ素重合体およびエラストマー状含フッ素重合体(フッ素エラストマー)を包含する含フッ素重合体に関するものである。さらに本発明はキュアした含フッ素重合体製品の製造において有用である含フッ素重合体組成物に関するものである。

フッ素エラストマーおよび含フッ素重合体プラスチックを製造および使用する工業においては、容易且つ経済的にキュア(架橋または加流)せしめることができるこの種の重合体材料に対する必要性が存在する。このことは、熱、溶剤および/または腐食性薬品による損傷に対する良好な耐性を有する製品を取得することを希望する場合に特にあてはまる。良好な耐クリープ性もまた、しばしば重要である。

本発明は、相互重合せしめた単位が本質的に

(a) 成分(a)および(b)の全モル数に対して、3モル%に至るまでの、プロモトリフルオロエチレンおよび4-プロモ-3,3,4,4-テトラフ

4

ルオロブテン-1のグループから選択した化合物から由来する単位、但し共重合体中に少なくとも0.05重量%の臭素を提供するために十分なかかる単位が存在することを必要とする、および

(b) 共重合体の残部を構成するために十分な下記のごとき成分(b-1)、(b-2)または(b-3)から由来する単位:

(b-1) テトラフルオロエチレンおよびアルキル基が1~5炭素原子を含有するパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル、
(b-2) 約45~65モル%のテトラフルオロエチレン、約20~55モル%のC₂~C₄オレフィン系炭化水素および0乃至約30モル%のフッ化ビニリデン、または
(b-3) フッ化ビニリデン、それと共重合可能な少なくとも一種のフッ素含有オレフィン、および任意的に該パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル、該オレフィンは2~7炭素原子を含有し、臭素原子を含有せず、且つ少なくとも炭素原子と同じ数のフッ素原子を含有する、から成る共重合体であるところの、新規含フッ素重合体を提供する。

また本発明は

(A) 共重合せしめた単位が本質的に

25 (1) 3モル%に至るまでの臭素含有オレフィンから由来する単位、但し共重合体中に少なくとも0.05重量%の臭素を提供するために十分なかかる単位が存在することを要する、および

(2) 共重合体の残部を構成するために十分な下記のごとき成分(2.1)または(2.2)から由来する単位:

(2.1) 成分(1)と共重合可能であり、2~7炭素原子を含有し、臭素を含有せず、且つ炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子を含有する少なくとも一種のフッ素含有単量体、または

(2.2) 約50~99モル%のテトラフルオロエチレン、約1~50モル%のC₂~C₄オレフィン系炭化水素および0乃至約30モル%のフッ化ビニリデン、

から成っている共重合体、ならびに

(B) 成分(A)の重量に対して約0.5~10%の有機過酸化物、

5

から成る含フッ素重合体組成物を提供する。

上記の新規含フッ素重合体において、共重合体中に約0.3～1.5重量%の臭素を与えるために十分な成分(a)単位が共重合体中に存在していることが好ましい。特に好適な成分(a)化合物は、ブromotriフルオロエチレンである。項目(a)および(b)は、含フッ素重合体の(共重合せしめた形態にある)要素であるという意味で、構成成分であるということに注意すべきである。

本発明のもつとも有用な実施形態のいくつかにおいては、新規共重合体は、成分(b)が約50～80モル%のテトラフルオロエチレンおよび約20～50モル%のパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルから由来する単位から成っているフッ素エラストマーである。かくして、要約して(b-1)と記した単量体組合わせを、この共重合体の製造のために使用する。該エーテル化合物はパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルであることが好ましい。

その他の高度に有用な実施形態においては、共重合体は、成分(b)が下記の三つの組合わせの中の何れか一つから由来する単位から成っている含フッ素重合体(好ましくはフッ素エラストマー)である：

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンもしくはペンタフルオロプロピレン；

フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンもしくはペンタフルオロプロピレン；あるいは

フッ化ビニリデン、該パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル、およびグループ：ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、の中の少なくとも一員。

かくして、この部類の共重合体の製造においては、(b-3)としてまとめて記した中の単量体組合わせを使用する。このような実施形態においては、成分(b)は、たとえば、成分(b)の重量に対して約30～70%のフッ化ビニリデン単位および約30～70%のヘキサフルオロプロピレン単位(これらの化合物から由来する単位)から成らしめることができる。あるいは成分(b)は、約25～70重量%のフッ化ビニリデン単位、約19～90重量%のヘキサフルオロプロピレン単位および約3～35重量%のテトラフルオロエチレン単

6

位から成らしめることができる。また成分(b)は、(重量に基づいて)約4～15%のテトラフルオロエチレン、約48～65%のフッ化ビニリデン、約8～23%のヘキサフルオロプロピレンおよび約17～30%のパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル(但しアルキル基が1～5炭素原子を含有するもの)から由来する単位から成らしめることができる。あるいは成分(b)は、(モル%基準で)約10～85%のフッ化ビニリデン、約2～50%の該パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルおよび約3～80%の次のものの一つまたは一つよりも多くから成る成分：ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、から由来する単位から成らしめることができる。成分(b-3)のフッ素含有オレフィンとしては、クロロトリフルオロエチレンを用いることもできる。

先に(b-2)としてまとめて記した単量体の組合わせの好適実施形態を例証するものとして、共重合体は、成分(b)が約45～55モル%のテトラフルオロエチレン単位および約45～55モル%のプロピレン単位から成っているフッ素エラストマーとすることができる。あるいは、成分(b)が約50～65モル%のテトラフルオロエチレン単位、約5～26モル%のフッ化ビニリデン単位および約20～45モル%のプロピレン単位から成るものとすることができる。後者においては、プロピレンの代りに、次に挙げるものの中のどれかを用いることもできる：ブテン-1、約0.1～50モル%のエチレンまたはイソブチレンと約50～99.9モル%のプロピレンまたはブテン-1の混合物、および約50モル%のエチレンと約50モル%のイソブチレンの混合物。

本発明の含フッ素重合体の製造においては、単量体成分の反応混合物は、フリーラジカル開始剤をも含有しており、且つ共重合体生成反応を、フリーラジカル乳化重合反応として行なうことが好ましい。このような反応において使用するためにもつとも有用なフリーラジカル開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、またはこれらの化合物の2種または2種より多くの混合物がある。同じく有用なものとしては、その他の水溶性無機過酸化化合物、たとえば過磷酸、過硼酸および過炭酸ナトリウム、カ

7

リウムならびにアンモニウムがある。開始剤は、たとえば亜硫酸、重亜硫酸、メタ重亜硫酸、次亜硫酸、チオ硫酸、亜磷酸または次亜磷酸ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムのような還元剤と組合わせて、または第一族、第一銅あるいは銀塩、またはその他の酸化されやすい金属化合物と組合わせて、使用することができる。公知の有機フリーラジカル開始剤もまた、好ましくは、たとえばラウリル硫酸ナトリウムまたはパーフルオロオクタン酸アンモニウムのような適当な界面活性剤と組合わせて、使用することができる。界面活性剤は、含フッ素重合体の製造において有用であることが公知のものから、選択することができる。界面活性剤は、いうまでもなく無機開始剤を使用する場合にも、存在せしめることができる。適当な公知の連鎖移動剤もまた、乳化重合反応の間に存在せしめることができるが、多くの場合に、それは好ましくない。

好適な乳化重合反応の完了後に、共重合体は、主成する重合体ラテックスから、公知の方法によつて、たとえば電解質の添加または凍結によつて凝固させたのち、遠心分離または戸過することによつて分離し、次いで共重合体を乾燥することができる。

共重合体生成反応は、塊状で、または有機フリーラジカル開始剤を含有する有機液体中で行なうこともできる。存在する液体は連鎖移動剤でないことが一般に好適である。

共重合体の製造の間に、反応混合物を、不活性ガスによつてフラッシュせしめてある反応器中で、加圧下に、たとえば約 $7 \sim 140 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは約 $35 \sim 105 \text{ kg/cm}^2$ の圧力下に、約 $50 \sim 130^\circ\text{C}$ に加熱することが好ましい。いくつかのもつとも有用な方法においては、重合を連続プロセスとして行なうが、反応混合物は、反応器中において、ある場合には約 $5 \sim 30$ 分、他の場合には2または3時間に至るまでの平均滞留時間を有している。滞留時間は、反応器の容積を、1時間当りに生ずるラテックスの体積で除すことによつて、計算することができる。

大部分の場合における新規含フッ素重合体は、約 0.01 またはそれ以上の固有粘度を有しているが、約 $0.2 \sim 1.2$ の固有粘度が特に好適である。ある種の含フッ素重合体の固有粘度は、容量で

8

87% のテトラヒドロフランと容量で 13% の N - N -ジメチルホルムアミドから成る溶剤中における重量で 0.1% の共重合体濃度においても 30°C で測定することができる。異なる溶剤を使用する試験方法は後記実施例1中に記す。

この技術分野の熟練者は、本発明の実施において有用な各種の含フッ素重合体の製造において何らの困難をも有しないであろう。彼等は本明細書を読むことによつて、たとえば、アメリカ合衆国特許 3051677 号中でレックスフォード

(Rexford) が、同じく 2968649 号中でペールソーブ (Pailthorp) およびシュローダー (Schroeder) が、同じく 3331823 号および 3335106 号中でシアネン (Sianesi) が、同じく 3235537 号中でアルビン (Albin) およびガラガー (Gallagher) が、同じく 3467635 中でブレーゼン (Brasen) およびクレバー (Cleaver) が、且つ含フッ素重合体の製造に関する特許中でその他の発明者が記している方法と実質的に同様な重合体生成方法を使用することができるということを知りうるであろう。

先に要約して記した本発明の含フッ素重合体組成物に関しても、特に有用または好適なものとして先に記した共重合体は、本発明の組成物において使用するための好適含フッ素重合体に属する。本発明の共重合体中の成分(1)の単位の形成のために用いる臭素含有オレフィン、プロモトリフルオロエチレンまたは 4 -プロモ- $3,3,4,4$ -テトラフルオロブテン-1、あるいはこれらの両化合物の混合物であることが好ましい。ここで用いる“臭素含有オレフィン”という術語は、少なくとも一つの酸素原子が臭素原子によつて置換せしめてあり、且つ任意的に残りの酸素原子の一つまたは一つよりも多くが他のハロゲン原子、好ましくはフッ素によつて置換せしめてあるところのオレフィンを意味する。この種の化合物の中のいくつかは、商業的に入手することができ、且つ他のものは、たとえばタラント (Tarrant) およびタンデン (Tunden) がジャーナル オブ オルガニック ケミストリー (J. Org. Chem) $864(1969)$ 中に、且つファインバーグ (Fainberg) およびミラー (Miller) がジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエテ

9

イー(JACS)4170(1957)中に示しているような、公知の方法によつて製造することができる。共重合体中の成分(2)の単位を形成せしめるために用いる単量体との共重合が可能であり、且つ成分(A-1)単位の形成のために有用であるところの前記の二つ以外の臭素含有オレフィンの例を挙げると、次のようなものがある：臭化ビニル、1-ブromo-2,2-ジフルオロエチレン、臭化パーフルオロアルキル、4-ブromo-1,1,2-トリフルオロブテン、4-ブromo-1,1,3,3,4,4-ヘキサフルオロブテン、4-ブromo-3-クロロ-1,1,3,4,4-ペンタフルオロブテン、6-ブromo-5,5,6,6-テトラフルオロヘキセン、4-ブromoパーフルオロブテン-1、および臭化3,3-ジフルオロアルキル。

通常は、共重合体中に約0.3~1.5重量%の臭素を与えるために十分な成分(A-1)単位が存在することが好ましい。

先に要約したように、本発明の組成物中で用いる共重合体(A)中の成分(2)の単位は、指定した種類のフッ素含有単量体(便宜のために成分2,1と名付ける)から誘導せしめることができ；あるいは成分(2)の単位は、テトラフルオロエチレン、オレフィン系炭化水素および任意的にフッ化ビニリデンから成る指定の混合物(成分2,2と名付ける)から誘導せしめることができる。

組成物の好適実施形態においては、成分2,1は、テトラフルオロエチレンおよびアルキル基が1~5炭素原子を有するパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルから由来する単位から成る。該エーテルはパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルであることが好ましい。この種の組成物の中で最良の例のいくつかにおいては、含フッ素重合体は、成分2,1のテトラフルオロエチレン含量が約50~80モル%であり且つエーテル含量が約20~50モル%であるところのフッ素エラストマーである。

組成物の別の好適実施形態においては成分2,1は、フッ化ビニリデン、それと共重合可能な少なくとも一種のフッ素含有オレフィン、および任意的にアルキル基が1~5炭素原子を含有しているパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルから由来する単位から成っている。この種の

10

組成物においては、含フッ素重合体は、成分2,1が下記の三つの組合せの中のどれか一つから由来する単位から成っているフッ素エラストマーであることが特に好ましい：

フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンもしくはペンタフルオロプロピレン；

フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンもしくはペンタフルオロプロピレン；あるいは

フッ化ビニリデン、該パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルならびに

グループ：ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、の中の少なくとも一員。

たとえば、かかるフッ素エラストマーの一種の成分2,1は、約30~70重量%のフッ化ビニリデン単位および約30~70重量%のヘキサフルオロプロピレン単位から成っている。別のかかるフッ素エラストマーは、約25~70重量%のフッ化ビニリデン単位、約19~60重量%のヘキサフルオロプロピレン単位および約3~35重量%のテトラフルオロエチレン単位から成る成分2,1を有している。その他のかかるフッ素エラストマー中の成分2,1として有用な単量体の組合せは、新規含フッ素重合体の成分(b-3)の記述において先に記したものである。また成分2,1は、含フッ素重合体がフッ素エラストマーである必要がない場合の適用においては、テトラフルオロエチレンのみ、またはフッ化ビニリデンのみから成つてもよい。

前記のように、本組成物の共重合体中の成分(2)単位は、成分(2,2)として先に記した混合物(テトラフルオロエチレン、オレフィン系炭化水素および任意的にフッ化ビニリデン)から誘導せしめることもできる。たとえば、成分2,2は、約50~99モル%のテトラフルオロエチレンおよび約1~50モル%のプロピレン(から由来する単位)から成ることができる。また成分2,2は、約1~30モル%のフッ化ビニリデン単位、約50~98モル%のテトラフルオロエチレンおよび約1~48モル%のプロピレンから成ることもできる。

本組成物の成分Bは、有機過酸化物、好ましくはジアルキルペルオキッドである。有機過酸化物としては、最終使用組成物中に存在せしめるべき

11

他の配合剤の存在において、且つキュアの操作において用いるべき温度下に、キュア作業に先立つ混練またはその他の作業の間に、何ら有害な程度のキュアを生ぜしめることなしに、組成物に対するキュア剤として働らく、有機過酸化物を選択する。49℃よりも高い温度で分解するジアルキルペルオキシドは、組成物をキュアする前に、温度を上げて組成物を加工しなければならない場合に、特に好適である。多くの場合に、ペルオキシ酸素に結合した第三炭素原子を有するジ-第三ブチルペルオキシドを用いることが好ましい。この種のもつとも有用な過酸化物の中には、2・5-ジメチル-2・5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキシン-3および2・5-ジメチル-2・5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキサンのある。成分Bは、たとえば、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、第三ブチルペルベンゾエートおよびジ〔1・3-ジメチル-3-(1-ブチルペルオキシ)ブチル〕カルボネートなどのような化合物から選ぶこともできる。

49℃またはそれ以下で分解する成分B化合物を用いることができる用途を例証するために、有機溶剤および/または希釈剤を含有する液状成膜性組成物として室温において組成物を調製し、その液状組成物の層を基質に塗布し且つその層を乾燥させたのち、49℃またはそれ以下でキュアするという諸段階を行なうことができる。

一般に、成分A共重合体の重量に対して約1.5~5%の、成分B過酸化物含量を用いることが好ましい。

成分A共重合体と成分B過酸化物の混合物の形態にある本発明の組成物は、材料を成形し、押出またはその他の方法で、キュアした最終製品とする前に、特定の用途の要求に従つて、ある種の添加剤でその材料を変性することを願う加工した含フツ素重合体の製造者に対して供給することができる、有用な商業製品である(新規重合体の場合において)。組成物の供給者に対するもう一つの有用な手がかりは、その組成物をキュア製品の製造者に対して引き渡す前に、後記の成分CおよびDの中の一つまたは両方を加えることである。

組成物を最終製品へと加工する前に、一般に組成物と混合せしめる一材料は、二価の金属酸化物および二価の金属水酸化物から選択した少なくと

12

も一種の金属化合物である。この材料を成分(C)と名付ける。弱酸の金属塩を、酸化物および/または水酸化物と共に使用することができる。成分(C)は、共重合体含量の重量で約1~15%、好ましくは約2~10%に等しい量で加える。成分(C)として有用な金属化合物は、アメリカ合衆国特許第3686143号中で、ボーマン(Bowman)によつて、さらに説明されている。

最終生成物へと加工する前に、一般に組成物と混合せしめるもう一つの材料は、有用なキュアを与えるために該過酸化物と共働することができる多不飽和化合物から成る共働剤である。成分(D)と呼ぶことにするこの材料は、重量で共重合体含量の約0.5~10%、好ましくは約1~7%に等しい量で加える。多くの用途において、成分(D)共働剤として、次の化合物の一つまたは一つよりも多くを用いることが好ましい：トリアリルシアヌレート；トリアリルイソシアヌレート；トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン；亜磷酸トリアリル；N・N'-ジアリルアクリルアミド；ヘキサアリルホスホルアミド；N・N・N'・N'-テトラアリルテレフタルアミド；N・N・N'・N'-テトラアリルマロンアミド；トリビニルイソシアヌレート；2・4・6-トリビニルメチルトリシロキサン；およびトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレート；など。トリアリルイソシアヌレートは特に有用である。

組成物はさらに、含フツ素重合体組成物において有用であることが公知であるもののような、たとえば顔料、充填剤、気孔形成剤および液体有機溶剤のごとき添加剤の一種または一種よりも多くを含有することができる。有用な種類の溶剤の例は、アメリカ合衆国特許第3740369号において、プロスコフ(Proskow)によつて記されているものである。その他のものとしてはアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸アミル、テトラヒドロフランがある。適当な溶剤を加えることによつて、接着剤層、コーディング、フィルムなどの製造において有用な液状組成物を製造することができる。

本発明の含フツ素重合体組成物の調製においては、ゴムまたはプラスチック組成物の調製のために有用であることが公知の何らかの混合装置を用いて、共重合体をその他の配合剤と混合すること

13

ができる；たとえば、有機過酸化物の分解温度よりも低い温度において作業することができるローラー形のゴム混練機またはバンバリー混合機を用いることができる。

組成物は、有機過酸化物の分解をもたらす条件に組成物をさらすことによつて、たとえば、過酸化物の分解を生じさせる温度に組成物を加熱することによつて、キュアせしめることができる。成分A、B、CおよびDを含有するキュア可能な組成物の初期のキュアは、多くの場合、組成物を約149～204℃で約1～60分間加熱することによつて行なうことが好ましく、そのためには、適当な加熱およびキュア手段を備えた、通常のゴムおよびプラスチックのキュア用のプレス、金型、押出機などを用いることができる。さらに、最高の熱安定性および寸法安定性を有する製品を希望する場合は、製品を加熱器などの中で、約180～300℃において、さらに約1～48時間加熱することから成るポストキュア作業を行なうことが好ましい。この技術分野の熟練者は、特定の用途に対する最良のキュア時間および温度は、配合剤の性質および割合ならびに最終製品において必要な性質のような要因に依存するということを、理解しているであろう。

含フッ素重合体プラスチックおよびエラストマー、ならびにそれらを含有する組成物は、良好な耐クリープ性および熱、溶剤ならびに腐食性薬品による損傷に対する良好な耐性を有するたとえばフィルム、ガasket、Oーリング、被覆布、電線絶縁、ホース、保護コーティングなどのような用途のための高度に有用なキュアせしめた含フッ素重合体プラスチックおよびエラストマー製品を与えるために、本発明に従つて容易に、実際的且つ経済的な方法によつて配合およびキュアせしめるために適する加硫可能な品質とすることができ、その上、キュアせしめたプラスチックおよびエラストマー製品において広い範囲の用途に対して適する性質を取得するために、いろいろな種類のフッ素含有単量体から、本発明の組成物中で使用するための含フッ素重合体を調製することができる。

本発明の製品のすぐれた有用性をさらに例証するものとして、本発明の範囲内で次のような性質を有する含フッ素重合体を取得することができる：

14

(a)迅速にキュアせしめることができる；(b)含フッ素重合体被覆導線、含フッ素重合体ホースなどの製造における重要な利点として、非多孔性すなわち非スポンジ構造へと常圧でキュアせしめることができる；(c)ほぼ通常の室温においてキュアせしめることができる；(d)多くの用途において望ましいこととして、後記のODRキュア試験の間に、驚くほど大きなトルクの上昇を示す；(e)キュアの後、従来のジアミン加硫フッ素エラストマーよりも低い(より有用な)圧縮ひずみ値を有する(これはフッ素エラストマーとしてフッ化ビニリデン共重合体を含有する本発明のある種のフッ素エラストマー組成物に対して該当する)および(f)アメリカ合衆国特許第3712877号中でパテル(Patel)らによつて示された種類の芳香族ヒドロキシ化合物および四級ホスホニウム化合物の混合物によつてキュアせしめる従来のフッ素エラストマー材料よりも低い重合体の分解傾向のもとで、キュアせしめることができる(これはフッ素エラストマーとしてパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルから由来する単位を含有するフッ化ビニリデン共重合体を含有する本発明のフッ素エラストマー組成物に対して該当する)。

以下の実施例は本発明を例証するものである；

すべての量は、他のことわりがない限りは、重量による。

実施例 1

テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルおよびプロモトリフルオロエチレンから成るエラストマー共重合体の形態にある本発明のキュア可能な含フッ素重合体を、次の操作から成る連続プロセスによつて製造する：

(1) 予め窒素でフラッシュしてある3.8リットルのステンレス鋼耐圧反応器中に、反応器の攪拌機を、内容物の十分な混合のために、500回転/分の速度で運転しながら、下記第1表に記した3種の単量体を連続的に仕込み、且つ同時に反応器の内容物を、42 kg/cm²の圧力下に70℃に加熱することによつて、下記操作(2)において生ずる反応混合物が反応器を通過するときに乳化重合反応を受けるようにし、この際の反応器内の滞留時間は、3.8リットルの反応器容積と約1.4リットル/時間の乳濁液排出速度

15

の比に基づいて、約2.7時間であり、単量体およびその仕込み速度は、それぞれ下記第1表に示すようなものとする；

(2) 操作(1)の間に、1時間当りに600mlの(蒸留)水中に溶解した6.38gの過硫酸アンモン、4.5gの二塩基性磷酸ナトリウム・六水和物および12.0gのパーフルオロオクタン酸アンモニウムから成る溶液を、第一の計量ポンプを通じて反応器に仕込み、且つ同時に、一時間当りに600mlの水中に溶解した5.25gの亜硫酸ナトリウムから成る溶液を、第二の計量ポンプを通じて反応器に仕込んで反応器内の混合物を6.1のpHに保つ；

(3) 操作(1)および(2)の間に連続的に生成する共重合体ラテックスを反応器から連続的に取出し、ラテックスを先ず42kg/cm²の望ましい反応器圧力を保持するように設定した背圧調節弁を通

16

過させ、次いで密閉容器中に送り、そこから排ガス(未反応単量体)をガスクロマトグラフに導いて、その組成を分析し且つ下記第1表に記録する；

(4) 最初の4滞留時間の間に取得したラテックスを廃棄したのちに、所望量のラテックスを収集し且つ混合して均一とするが、このラテックスは約6.1のpHおよび26.0%の共重合体固形分を有している；および

(5) 硫酸カリウムアルミニウムの4%水溶液を、共重合体が凝固するまで徐々に加えることによつて、ラテックスから生成共重合体を分離し、共重合体粒子を蒸留水によつて洗浄し、濾過装置によつて水を除去し、次いで循環空気乾燥器中で100℃において含水量が1%よりも低くなるまで共重合体を乾燥する。

第 1 表

単 量 体	仕込み	排ガス	重合体中への結合量		
	g/時間	g/時間	g/時間	重量%	モル%
テトラフルオロエチレン	260	14	246	56.0	68.5
パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル	300	117	183	41.6	30.0
プロモトリフルオロエチレン	10	1	9	2.4	1.5
合 計	570	132	438		

生成する共重合体は、下記実施例2に記すようにしてキュアせしめることができるエラストマーである；上記第1表に示すように、これは重合した単位100gについて、約56gの重合したテトラフルオロエチレン、41.6gの重合したパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルおよび2.4gのプロモトリフルオロエチレンを含有する。この共重合体は0.38の固有粘度を有している；この粘度は、容量で58%の2・3・3-トリクロロパーフルオロブタン、容量で39%の"FC-75"溶剤および容量で3%のジエテングリコールジメチルエーテルから成る溶剤中における重量で0.2%の重合体濃度において30℃で測定する。"FC-75"溶剤は、3M社から

"FC-75"の商品名で市販されている経験式C₈F₁₈Oのパーフルオロ環状エーテルタイプの溶剤であり、さらにその詳細は前記のプロスコフのアメリカ合衆国特許第3740369号に記されている。この溶剤の代りに、主として2-パーフルオロプロピルパーフルオロテトラヒドロフランから成る溶剤を取得するまでフッ素化したテトラヒドロフランの製品を使用することもある。共重合体は重量で1.2%の臭素含量を有し；且つ脂肪族および芳香族炭化水素中に不溶である。この共重合体は、実施例2に記すようにして添加剤と混合して、O-リングおよびその他の加硫したエラストマー製品の製造において用いることができる。

17

この技術分野の熟練者は、本明細書の読了後に、同じ3種の単量体を異なる割合で使用する場合に、実施例1の記述と同様にして、本発明のその他の共重合体を何らの困難なく製造することができよう。

実施例 2

単量体仕込み速度を、65.0モル%のテトラフルオロエチレン単位、33.5モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル単位および1.5モル%のプロモトリフルオロエチレン単位を含有する共重合体を取得するように調節する以外は、実施例1を繰返すことによつて、キュア可能なフッ素エラストマーを製造する。生成する実施例2の共重合体は、実施例1の共重合体と同一の臭素含量および固有粘度を有している。

約60℃のロール温度を有する2本ロールゴム15
ロール機によつて下記の配合物を混合することによりキュア可能なフッ素エラストマー組成物を調製する：100部の実施例2の共重合体、10部のカーボンブラック(SAF)、4部の酸化マグネシウム、2部の酸化カルシウム、4部のトリアルイソシアヌレートおよび4部の過酸化物キュア剤(45%の2・5-ジメチル-2・5-ジ(ジ第三ブチルペルオキシ)ヘキシノー3および55%の不活性充填剤、ウオーレスおよびチーアナン社により“ルベルコ130XL”として市販25
されているもの)。

かくして得た組成物の試料を、アメリカ合衆国特許第3876654号中にパッチソン

(Pattison)によつて記されているODR(振動円板式レオメーター)キュア試験を用いて、30
177℃の試験温度で、キュア特性の測定に対して使用する。30分のキュア時間において、トルク増大量は138cm・kgである。このような比較的大きなトルクの増大は予想外のことであり、且つ比較的有用な従来の技術のキュア可能フッ素エラストマー組成物のいくつかにおいて得られるものと比較して、より多くの用途において有利に使用することができる；きわめて迅速且つ高度のキュア状態がここに示される。

この組成物のショア硬度(ジユロメーターA)40
値は、18150kgの全圧力下に190℃において15分間プレスキュアし且つ加熱器中で、204℃に達するまでに6時間、204℃で18時間、288℃に達するまでに6時間および

18

288℃で18時間のサイクルによつてポストキュアした組成物の試料についてASTM D-676の方法によつて試験するとき、92である。

この組成物の圧縮ひずみ値は、前項のようにしてキュアした試験試料ベレット(厚さ1.27cm、直径1.9cm)を用いて、ASTM D-395-61の方法Bにより、204℃で74時間試験するとき、50である。

実施例 3

次の点を除けば実施例2に記すと同様にして、キュア可能なフッ素エラストマーを調製、配合およびキュアせしめる：

(a) 単量体仕込み速度を、65.6モル%のテトラフルオロエチレン単位、33.0モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル単位および1.4モル%のプロモトリフルオロエチレン単位を含有する共重合体を取得するように調節する。この共重合体は、0.9重量%の臭素含量および0.35の固有粘度(実施例1の方法)を有している；

(b) キュア可能な組成物の調製において、カーボンブラックの量を5部とし、酸化マグネシウムの量を5部とし且つ過酸化物キュア剤の量を5部とする；および

(c) 試験試料を180℃で30分間プレスキュアしたのち、実施例2と同様にポストキュアする。キュアした実施例3のフッ素エラストマーの圧縮ひずみ値は、実施例2におけるようにして試験するとき、57である。引張強さは147kg/cm²、切断時伸びは60%、破壊ひずみは3%である(ASTM D-412)。

実施例 3A

比較のために、本発明の範囲外のフッ素エラストマーを、臭素含量が7.2重量%(11.4モル%のプロモトリフルオロエチレン単位に等しい)である共重合体を取得するように単量体の仕込み速度を調節する(プロモトリフルオロエチレンの量を増大させる)以外は、実施例3に記すようにして調製し、配合し且つキュアする。テトラフルオロエチレン/エーテル化は、実施例3におけると同様に約2/1に保つ。

キュアした実施例3Aの試料はきわめてもろいために、引張強さ、伸びおよび破壊ひずみの値を取得することは不可能である。

19

実施例 4

プロモトリフルオロエチレンの代りにプロモジフルオロエチレンを使用し；且つ単量体仕込み速度を69.63モル%のテトラフルオロエチレン単位、30.0モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル単位および0.37モル%のプロモジフルオロエチレン単位を含有する共重合体を取得するように調節するほかは、実施例2に記すようにして、キュア可能なフッ素エラストマー組成物を調製し、配合し且つキュアする。この共重合体は0.3重量%の臭素含量および0.27の固有粘度（実施例1の方法）を有している。

実施例2に記したODR（振動円板レオメーター）キュア試験において、トルクの上昇は30分のキュア時間で46cm・kgである。この組成物は90のショアA硬度、99の圧縮ひずみ（実施例2の方法）、194kg/cm²の引張強さ（T_B）、140%の切断時伸び（E_B）、147kg/cm²の100%伸びにおけるモジュラス（ASTM D-412によるM₁₀₀）および19%の破壊ひずみを有している。

実施例 5

プロモトリフルオロエチレンの代りに臭化パーフルオロアリルを用い；且つ69.2モル%のテトラフルオロエチレン単位、30.0モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル単位および0.8モル%の臭化パーフルオロアリル単位を含有する共重合体を取得するように単量体の仕込み速度を調節するほかは実施例2に記したようにして、フッ素エラストマー組成物を調製する。この共重合体は0.3重量%の臭素含量および0.21の固有粘度を有している。

ODRキュア試験において、30分におけるトルクの上昇は19.6cm・kgである。この組成物は151kg/cm²のT_B、100%のE_B、151kg/cm²のM₁₀₀および13%の破壊ひずみを有している。

実施例 6

プロモトリフルオロエチレンの代りに臭化3-ジフルオロアリルを用い、且つ66モル%のテトラフルオロエチレン単位、33モル%のパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル単位および1モル%の該臭化物の単位を含有する共重合体を取得するように単量体仕込み速度を調節す

20

るほかは、実施例2に記したようにしてフッ素エラストマー組成物を調製する。この共重合体は0.7重量%の臭素含量を有する。

ODRキュア試験において、30分におけるトルクの上昇は23cm・kgである。この組成物は103kg/cm²のT_B、90%のE_Bおよび8%の破壊ひずみを有している。

実施例 7

次のようにしてキュア可能な非エラストマー状含フッ素重合体組成物を調製する：

97モル%のテトラフルオロエチレン単位および3モル%のプロモトリフルオロエチレン単位を含有する共重合体を、(a)0.75gの過硫酸アンモン、200ccの水、0.15gのパーフルオロオクタン酸アンモニウム、50gのテトラフルオロエチレンおよび3gのプロモトリフルオロエチレンを含有する400ccの振とうポンベを用意し、(b)ポンベ中の混合物を85℃において3時間加熱し、(c)混合物を24℃に冷却し、(d)ポンベのガスを排気し、(e)ブフナー漏斗を用いて共重合体をろ過し且つそれを3回水洗したのち、(f)共重合体を真空乾燥器中で70℃において14時間乾燥することによつて作る。

この共重合体は2.6重量%の臭素含量および315~320の融点を有する白色粉末である。

下記のことをボールミル中で25℃において3日間混合することによつて、キュア可能な組成物を調製する：実施例7の共重合体100部、酸化マグネシウム4部、酸化カルシウム2部、トリアルイソシアヌレート4部および実施例2の過酸化キユア剤5部。

生成する組成物の試料を、204℃で1時間加熱しながら圧縮成形する。生成するキュアした含フッ素重合体プラスチック材料は、320℃よりも十分に高く加熱するときも熔融せず、且つ開放炎中で加熱するときも熔融の徴候を示さない。

実施例 8

次の点を除けば実施例1を繰返すことによつて、本発明のフッ素エラストマーを調製する：本実施例における反応器への単量体の仕込みは、フッ化ビニリデン56部、ヘキサフルオロプロピレン44部およびプロモトリフルオロエチレン0.8部である；2ℓの反応器を使用する；反応器中の圧力は63kg/cm²である；反応混合物温度は105

て且つpHは3.3である；反応器滞留時間は約15分である；且つ操作(2)は0.3部の過硫酸アンモニウムおよび0.05部の水酸化ナトリウムを含有する400部の水(単量体100部当り)の反応器への仕込みから成っている。操作(3)のガスクロマトグラフは省略してもよい。91%の単量体の転化後に取得する共重合体は、59.1%のフッ化ビニリデン単位、40%のヘキサフルオロプロピレン単位、および0.9%のプロモトリフルオロエチレン単位(重量%)を含有している。このラテックスは、18.7%の共重合体固形物含量を有している。

生成するフッ素エラストマーは、100℃において94のムーニー値を有している；かさ粘度のこの値は、大ローターおよび10分間の剪断時間を用いて、ムーニー粘度計によつて測定する。

実施例 9

約25℃のロール温度の2本ロールゴム混合機を用いて下記の材料を混合することにより、キュア可能なフッ素エラストマー組成物を調製する：100部の実施例8の共重合体、15部のカーボンブラックMT、10部の微粉化した歴青炭(“オースチンブラック”)、1部の水酸化カルシウム、2部の珪酸カルシウム(“ミクロセルE”)、4部のトリアリルイソシアヌレート、および4部の過酸化合物キュア剤(“ルベルコ101XL”、これは45%の2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキサンおよび55%の不活性充てん剤から成るものと思われる)。

この組成物の試験試料を177℃において30分間ブレスキュアし且つ加熱器中で260℃までに4時間、および260℃で18時間のサイクルによつて、ポストキュアする。

生成するキュアしたフッ素エラストマーは、27の圧縮ひずみ値(実施例2の方法)、154 kg/cm²のT_B、170%のE_Bおよび75.5 kg/cm²のM₁₀₀を有している。

実施例 10

下記の変更のほかは実施例8および9を繰返す。

とに対して)から共重合体を調製する。反応混合物のpHは4.3であり、滞留時間は20分であり、ラテックス中の共重合体固形物含量は18%である。

86%の単量体が転化したのちに取得する共重合体は、58.9%のフッ化ビニリデン単位、40%のヘキサフルオロプロピレン単位および1.1%の臭素化合物単位(重量%)を含有する。生成するフッ素エラストマーは100のムーニー値(実施例8の方法)を有し；且つそれは、容量で87%のテトラヒドロフランおよび容量で13%のN-N-ジメチルホルムアミドから成る溶剤中において重量で0.1%の濃度で30℃において測定するときに、1.57の固有粘度を有している。

ゴムロール機上で、100部の実施例10の共重合体、15部のカーボンブラックMT、10部の“オースチンブラック”、1部の酸化マグネシウム、3部の二塩基性亜磷酸鉛、3.3部のトリアリルイソシアヌレートおよび3.3部の実施例9の過酸化合物加硫剤を混合することによつて、キュア可能なフッ素エラストマー組成物を調製する。

試験試料は、実施例9におけると同様にしてキュアするとき、25の圧縮ひずみ値、144 kg/cm²のT_B、185%のE_Bおよび59.6 kg/cm²のM₁₀₀を有している。

比較のために、臭素化合物を省略するほかは、実質的に実施例10におけると同様にして、本発明の範囲外の含フッ素重合体を製造し、かくして取得するフッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンから成る共重合体を、実施例10におけるようにして配合およびブレスキュアするときは、後記の実施例13Aに記す種類の、スポンジ状の使用に耐えない製品が得られる。ここにいう“実質的に同様”とは、全く同一またはほとんど同一という意味であり；すなわち、使用する手順は、あらゆる実的な目的に対しては同一である。

実施例 11

次のようにして、キュア可能な非エラストマー状含フッ素重合体組成物を調製する：約98%の

23

ルオロエチレンおよび(フツ化ビニリデン100部当りに)過硫酸アンモニウム0.45部、水酸化ナトリウム0.09部およびパーフルオロオクタン酸アンモニウム0.94部を含有する454部の水を仕込むことによつて共重合体を調製する以外は、5 実施例8に繰返すことによつて、製造する。反応器の圧力は42kg/cm²；滞留時間は30分であり；ヘキサフルオロプロピレン仕込みは、重合が十分に確立したのちに中止し、且つヘキサフルオロプロピレンの存在なしに反応を75分間継続させる。10 共重合体を、真空乾燥器中で70℃で14時間乾燥する。これは0.85重量%の臭素含量を有している。

実施例7の共重合体の代りに実施例11の共重合体を使用する以外は実施例7に記すようにして、15 キュア可能な組成物を調製し且つキュアする。生成するキュアした含フツ素重合体プラスチック材料は、溶剤中に24℃で数時間浸漬するときに、ポリフツ化ビニリデンよりも遙かにN・N-ジメチルアセトアミドによる溶解に対して耐性が大きい。20

実施例 12

共重合体を、69部のフツ化ビニリデン、11部のヘキサフルオロプロピレン、19部のテトラフルオロエチレンおよび1部のプロモトリフルオ25 ロエチレンならびに(単量体100部当りに)過硫酸アンモニウム0.85部および水酸化ナトリウム0.21部を含有する400部の水から製造する以外は実施例8を繰返すことによつて、ゴム状のプラスチックである含フツ素重合体を製造する。30 反応混合物のpHは4.6であり、滞留時間は15分であり且つラテックスの共重合体固形物含量(96%の単量体の転化後)は19.7%である。この共重合体は7.0%のフツ化ビニリデン、9%のヘキサフルオロプロピレン、20%のテトラフ35 ルオロエチレンおよび1%のプロモトリフルオロエチレン(重量%)を含有する。この共重合体の可溶性部分(80%)は、0.46%の固有粘度(実施例10の方法)を有している。

ボールミル中で24℃で2日間下記のものを混40 合することによつて、キュア可能な含フツ素重合体組成物を調製する：微粉末の形態にある実施例12の共重合体100部、酸化マグネシウム5部、実施例2の過酸化物キュア剤5部およびトリアリ

24

ルイソシアヌレート4部と珪酸カルシウム2部の混合物。

かくして得た組成物の試料を、ペレットを生ぜしめるために十分な圧力下に204℃で30分間加圧することによつて、キュアした試験ペレットを生ぜしめる。このペレットをアセトニトリル中に24℃で3日間浸漬すると、多少膨潤して100%の重量増加を受ける。実施例12の共重合体(添加剤なし)から同様にして形成せしめたペレットを、同様な試験にかけるときは、かなりの崩壊を受け且つ350%の重量増を示す。

実施例 13

テトラフルオロエチレン77部、プロピレン23部、プロモトリフルオロエチレン1.1部および(単量体100部当りに)2.87部の界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウムの33%水溶液)、1.65部の過硫酸アンモニウムおよび1.08部の水酸化ナトリウムを含有する水359部から共重合体を生成せしめる以外は実施例8に記したようにして、含フツ素重合体を製造する。反応条件は次のようである：圧力42kg/cm²、温度80℃、滞留時間3時間、pH9.0。ラテックスの共重合体固形物含量(87%の単量体の転化後)は20.7%である。この共重合体は約73.4%のテトラフルオロエチレン、25.3%のプロピレンおよび1.3%のプロモトリフルオロエチレン(重量による)を含有する。これは61のムーニー粘度(実施例8の方法)を有している。

2本ロールのゴムロール機中で次のものを混合することによつて、キュア可能な含フツ素重合体組成物を調製する：実施例13の共重合体100部、カーボンブラックMT30部、酸化マグネシウム4部、酸化カルシウム2部、トリアリルイソシアヌレート4部および実施例2の過酸化物キュア剤5部。

この組成物の試験試料を177℃で30分間プレスキュアしたのち、加熱器中で130℃に達するまで4時間および130℃で24時間のサイクルによつてポストキュアする。

かくして得る含フツ素重合体は、50の圧縮ひずみ値(ASTM D-395により232℃で70時間試験したO-リング)、63kg/cm²のT_B、200%のE_Bおよび28kg/cm²のM₁₀₀を有している。

25

実施例 13A

比較のために、プロモトリフルオロエチレンを使用しない以外は実施例13と実質的に同様にして、本発明の範囲外の含フッ素重合体を製造し；かくして得たテトラフルオロエチレンとプロビレンの共重合体を、実施例13と同様にして配合およびプレスキュアする。プレスから取出した試料は、スポンジ状の構造を有している。この組成物は、通常の含フッ素重合体の用途に対しては、有用性がない。この材料に対しては、実施例13中に示したような有意義な試験値は得られなかった。

実施例 14

テトラフルオロエチレン68部、フッ化ビニリデン18.3部、プロビレン13.1部、プロモトリフルオロエチレン0.67部および(単量体100部当りに)3.1部の実施例13の界面活性剤、1.96部の過硫酸アンモニウムおよび1.37部の水酸化ナトリウムを含有する水343部から共重合体を製造する以外は実施例13に記すと同様にして、含フッ素重合体を調製する。滞留時間は90分である。このラテックスの共重合体固形物含量(67%の単量体転化後)は17.8%である。この共重合体は約68.6%のテトラフルオロエチレン、12.9%のフッ化ビニリデン、17.5%のプロビレンおよび1.0%のプロモトリフルオロエチレンを含有する。

実施例14の共重合体を用いる以外は実施例13に記したようにして、キュア可能な含フッ素重合体組成物を調製する。試験試料を、204℃のポストキュア温度を用いる以外は実施例13に記したようにして、キュアする。

かくして得る含フッ素重合体は、85の圧縮ひずみ値(実施例13の方法)、80.4 kg/cm²のT_B、140%のE_Bおよび45.6 kg/cm²のM₁₀₀を有している。

実施例 14A

比較のために、プロモトリフルオロエチレンを加えないほかは実施例14におけると実質的に同様にして、本発明の範囲外の含フッ素重合体を製造し、かくして得るテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびプロビレンから成る共重合体を、実施例14におけると同様にして配合およびプレスキュアする。実施例13Aに記したものと同様な、実用性のない結果が得られる。

26

実施例 15

実施例10において用いる臭素化合物の代りに4-ブロモパーフルオロブテン-1を使用する以外は実施例10におけると実質的に同様にして、含フッ素重合体を製造する。この臭素化合物は次のようにして合成することができる：ドイツ特許949822号に従ってフッ化ビニリデンとプロモトリクロロメタンの二付加物を調製する。この二付加物の加水分解およびエチルエステルへの転化を、キム(Y.K. Kim)、ジャーナル オブオルガニックスケミストリー、32、3673(1967)の方法に従って行なう。エステルのナトリウム塩の脱カルボキシル化は、4-ブロモパーフルオロブテン-1を与える。

生成する共重合体を、実施例10の記述と実質的に同様にして配合し、キュアし且つ試験する。有用な結果を得る。

実施例 16

フッ化ビニリデン46部、ヘキサフルオロプロピレン51部、テトラフルオロプロピレン41部、プロモトリフルオロエチレン12部および(単量体140部当りに)0.59部の過硫酸アンモニウムと0.15部の水酸化ナトリウムを含有する水600部から共重合体を製造する以外は実施例8を繰返すことによつて、含フッ素重合体を調製する。反応混合物のpHは2.9、滞留時間は20分、ラテックスの共重合体固形物含量(91.2%の単量体の転化後)は17.7%である。この共重合体は36%のフッ化ビニリデン、31%のヘキサフルオロプロピレン、32%のテトラフルオロエチレンおよび1%のプロモトリフルオロエチレン(重合した単位の重量%)を含有する。

実施例16の共重合体を使用し、トリアリルイソシアヌレート量を1.5部とし且つ実施例9のキュア剤の量を2部とする以外は実施例10に記すようにして、キュア可能な含フッ素重合体組成物を調製する。試験試料を177℃で15分間プレスキュアし、且つ260℃に達するまで4時間および177℃において18時間加熱器中でキュアする。

生成するキュアした含フッ素重合体は、24の圧縮ひずみ値(ベレット、232℃で70時間)、150 kg/cm²のT_B、185%のE_Bおよび57.7 kg/cm²のM₁₀₀を有している。

27

実施例 17

フツ化ビニリデン 55部、パーフルオロメチル
 パーフルオロビニルエーテル 35部、テトラフル
 オロエチレン 10部および臭化ビニル 0.5部(ト
 リクロトリフルオロエタン中の容量で16%の
 溶液として加える)ならびに、単量体 100部当
 りに、0.6部の過硫酸アンモニウムおよび0.1部
 の水酸化ナトリウムを含有する水 400部から共
 重合体を製造する以外は実施例 8を繰返すこと
 によつて、含フツ素重合体を調製する。反応混合物
 の pH は 3.3 であり、滞留時間は 30 分であり、
 ラテックス共重合体固形物含量は、97.5%の単
 量体転化後に、20%である。共重合体は 55%
 のフツ化ビニリデン、34.5%のパーフルオロメ
 チルパーフルオロビニルエーテル、10%のテ
 ラフルオロエチレンおよび0.5%の臭化ビニルを
 含有する(共重合した単位の重量%)。これは
 32のムーニー粘度(実施例 8の方法)を有して
 いる。

100部の実施例 17の共重合体、30部のカ

28

ーボンブラック MT、1部の酸化マグネシウム、
 3部の二塩基性亜磷酸鉛、5部の実施例 9の過酸
 化物キユア剤および4部のトリアリルイソシアヌ
 レートを 2 本ロール機上で混合することによつて、
 キユア可能な含フツ素重合体を調製する。試験試
 料を 177℃で 15 分プレスキユアしたのち、
 260℃に達するまで 4 時間および 260℃で
 24 時間加熱器中でキユアする。生成するキユア
 した含フツ素重合体は、66の圧縮ひずみ値(0
 ーリング、232℃で 70 時間)、105 kg/cm²
 の T_B、165%の E_B および 5.42 kg/cm²の
 M₁₀₀を有している。

比較のために、臭化ビニルを省く以外は実施例
 17におけると実質的に同様にして、本発明の範
 囲外の含フツ素重合体を製造し、且つ生成するフ
 ツ化ビニリデン、パーフルオロメチルパーフルオ
 ロビニルエーテルおよびテトラフルオロエチレン
 から成る共重合体を配合し、177℃で 15 分間
 プレスキユアするときは、実施例 13A に記した
 ようなスポンジ状の実用性のない製品を得る。